

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-326254

(43)Date of publication of application : 16.12.1997

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 4/96

H01M 10/40

(21)Application number : 08-165292

(71)Applicant : MITSUI MINING CO LTD

(22)Date of filing : 05.06.1996

(72)Inventor : FUKUDA KENJI
UMENO TATSUO
HARA YOICHIRO
SAKATA KOJI

(54) NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURE THEREFOR

(57)Abstract:

(57)Abstract:
PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a lithium ion secondary battery having large discharge capacity since charge capacity is large and initial discharge efficiency is high by forming a thermally decomposed carbon layer on a surface of a carbon particle by chemical evaporation processing, and using a negative electrode material having a prescribed characteristic.

SOLUTION: A negative electrode material composed of a carbon particle and a thermally decomposed carbon layer formed by chemical evaporation processing by covering a surface of its carbon particle, is used as a negative electrode material to be used in a lithium ion secondary battery. In its negative electrode material, the specific surface area is set not more than 5m²/g, and a balanced adsorption moisture quantity is set not more than 0.3wt%. It is desirable that the carbon particle is formed by baking a condensate by methylene type bonding of aromatic sulfonic acid or its salt at 400 to 1100° C, and an average particle diameter is 0.1 to 100μm, and a thickness of the thermally decomposed carbon layer is 0.1 to 2μm.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-326254

(43) 公開日 平成9年(1997)12月16日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/58		H 0 1 M	4/58
	4/02			4/02
	4/96			4/96
	10/40			10/40
				D
				M
				Z

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平8-165292	(71) 出願人	000174965 三井鉱山株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(22) 出願日	平成8年(1996)6月5日	(72) 発明者	福田 憲二 福岡県北九州市若松区響町1丁目3番地 三井鉱山株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	梅野 達夫 福岡県北九州市若松区響町1丁目3番地 三井鉱山株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	原 陽一郎 福岡県北九州市若松区響町1丁目3番地 三井鉱山株式会社総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 高畑 靖世
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用負極材料、及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 充電容量が大きく、且つ初期放電効率が高く、このため大きな放電容量を持つリチウムイオン二次電池用の負極材料を提供する。

【解決手段】 炭素粒子の表面に化学蒸着処理により熱分解炭素層を形成した負極材料であり、その比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下で、且つ平衡吸着水分量が $0.3 \text{ wt} \%$ 以下である。炭素粒子は芳香族スルホン酸又はその塩のメチレン型結合による縮合物を $400 \sim 1100^\circ\text{C}$ で焼成したものが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素粒子と、前記炭素粒子の表面を被覆して化学蒸着処理により形成された熱分解炭素層とからなるリチウムイオン二次電池用負極材料であって、前記負極材料の比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下で、且つ平衡吸着水分量が $0.3\text{ wt}\%$ 以下であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極材料。

【請求項2】 炭素粒子の平均粒径が $0.1\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ である請求項1に記載の負極材料。

【請求項3】 熱分解炭素層の厚さが $0.1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ である請求項1又は2に記載の負極材料。

【請求項4】 炭素粒子が難黒鉛化性炭素である請求項1乃至3のいずれかに記載の負極材料。

【請求項5】 炭素粒子が芳香族スルホン酸又はその塩のメチレン型結合による縮合物を $400\sim 1100^\circ\text{C}$ で焼成して得られるものであって、その 002 面格子定数 $C_{0(002)}$ が $0.750\sim 0.820\text{ nm}$ で、該炭素粒子を $300\text{ kgf}/\text{cm}^2$ で加圧したものの体積抵抗が $6.0\times 10^{-3}\sim 1.0\times 10^{11}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ である請求項1乃至4のいずれかに記載の負極材料。

【請求項6】 炭素粒子の表面を化学蒸着法により処理することを特徴とする、炭素粒子と、前記炭素粒子の表面を被覆して化学蒸着処理により形成された熱分解炭素層とからなるリチウムイオン二次電池用負極材料であって、前記負極材料の比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下で、且つ平衡吸着水分量が $0.3\text{ wt}\%$ 以下のリチウムイオン二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項7】 炭素粒子の平均粒径が $0.1\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ である請求項6に記載の負極材料の製造方法。

【請求項8】 熱分解炭素層の厚さが $0.1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ である請求項6又は7に記載の負極材料の製造方法。

【請求項9】 炭素粒子が難黒鉛化性炭素である請求項6乃至8のいずれかに記載の負極材料の製造方法。

【請求項10】 化学蒸着処理を $800\sim 1100^\circ\text{C}$ で行う請求項6乃至9のいずれかに記載の負極材料の製造方法。

【請求項11】 炭素粒子が芳香族スルホン酸又はその塩のメチレン型結合による縮合物を $400\sim 1100^\circ\text{C}$ で焼成して得られるものであって、その 002 面格子定数 $C_{0(002)}$ が $0.750\sim 0.820\text{ nm}$ で、該炭素粒子を $300\text{ kgf}/\text{cm}^2$ で加圧したものの体積抵抗が $6.0\times 10^{-3}\sim 1.0\times 10^{11}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ である請求項6乃至10のいずれかに記載の負極材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、大容量かつ高電位で、充放電サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池用負極材料に関する。

【0002】

【従来の技術】電子機器の小型軽量化に伴い、電池の高

エネルギー密度化が要求され、また省資源の面からも、繰り返し充放電可能な二次電池の開発が急務になっている。この要求に答えるものとして、高エネルギー密度、軽量、小型かつ充放電サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池が提案されている。リチウムイオン二次電池はリチウム金属二次電池の有する急速充電性に劣る問題、サイクル寿命が短い問題、デンドライトの生成に起因する安全性欠如の問題等の諸問題を解決するために開発されたものである。

【0003】従来、リチウム金属二次電池においては負極に金属リチウムが用いられていたが、リチウムイオン二次電池においては炭素材を負極に用いることで上記の問題の解決が図られている。

【0004】即ち、リチウム化合物を正極とし、炭素材料や黒鉛材料を負極として充電を行うと、負極ではリチウムイオンが炭素材料や黒鉛材料にドーピングされ、いわゆる炭素-リチウム層間化合物、或は黒鉛-リチウム層間化合物が形成される。

【0005】一方、放電時には層間よりリチウムイオンが脱ドーピングし、リチウムイオンは再び正極のリチウム化合物と結合する。上記サイクルを繰り返すことにより、充放電可能な電池が形成される。

【0006】リチウムイオン二次電池の負極材料として黒鉛を用いる場合、充電時には炭素原子6個に対しリチウム原子1個の割合でドーピングされた、黒鉛-リチウム層間化合物が形成される。このとき炭素重量あたりの理論放電電気容量は $372\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ である。しかしながら市販されているリチウムイオン二次電池に用いられている黒鉛負極材料の電気容量は $250\sim 300\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ であり、理論放電量の約 $70\sim 80\%$ しか活用されていない。

【0007】最近、黒鉛化していない炭素材を負極に用いた場合、リチウムイオン二次電池の充放電容量が理論値 $372\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ を上回ることが報告されている。このことは、充電時にリチウムは炭素と C_6Li で表される炭素-リチウム層間化合物のみならず、部分的に C_nLi ($n<6$)で表される炭素-リチウム層間化合物を形成しているか、炭素の空隙部にリチウムが金属的に抱接されている可能性が示唆されるものである。しかし、上述のように $600\sim 700\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ もの大きな充電容量を持つ炭素材の多くは初期放電効率が低いため、放電容量は $400\sim 450\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ にとどまっているのみならず、このようなものは放電電位が低いため、リチウムイオン二次電池のエネルギー密度も低くなっているのが現状である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らはリチウムイオン二次電池の不可逆容量の発現する原因について研究した結果、不可逆容量の発現する原因は、主に負極を構成する炭素材料の表面における溶剤の電気分解に起因

することを見出した。溶剤の電気分解は負極を構成する炭素材料を触媒として起きると考えられ、負極材料を溶媒の電気分解に対して不活性な構造とすることにより、不可逆容量の発現を抑制出来ると考えた。そのためには負極炭素材料の比表面積を出来るだけ小さくすることが望ましい。

【0009】一般に、比表面積は粒子径が大きくなると低下し、不可逆容量も低下するが、粒子径が大きくなると充電容量が低下し、リチウムイオン二次電池の放電容量は小さいものになる。充電容量を大きくし、かつ同時に充放電密度を大きくするためには、炭素材料の粒子径は小さくすることが好ましい。本発明者らは、この矛盾する要求を炭素粒子を化学蒸着法によって表面処理することにより解決したものである。

【0010】即ち、原料炭素粒子として充電容量の大きい、微細な炭素粒子を用い、該炭素粒子表面に化学蒸着法による処理を施して炭素粒子の表面を熱分解炭素で完全に被覆することで、充電時の炭素粒子表面における溶剤の電気分解が抑制され、大きな充電量と高い初期放電効率を示すようになること、その結果化学蒸着処理をした炭素粒子が大きな可逆的放電容量を持ち得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】従って本発明は、炭素材を改良してリチウムイオン二次電池の初期放電効率を高めることにより、放電容量が大きく、エネルギー密度が高く、かつサイクル寿命の長いリチウムイオン二次電池を完成させることを可能とする、リチウムイオン二次電池用負極材料、及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明は、炭素粒子と、前記炭素粒子の表面を被覆して化学蒸着処理により形成された熱分解炭素層とからなるリチウムイオン二次電池用負極材料であって、前記負極材料の比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下で、且つ平衡吸着水分量が $0.3\text{ wt}\%$ 以下であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極材料を提案するもので、炭素粒子の平均粒径が $0.1\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ であること、熱分解炭素層の厚さが $0.1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ であること、炭素粒子が難黒鉛化性炭素であること、炭素粒子が芳香族スルホン酸又はその塩のメチレン型結合による縮合物を $400\sim 1100^\circ\text{C}$ で焼成して得られるものであって、その002面格子定数 $C_{0(002)}$ が $0.750\sim 0.820\text{ nm}$ で、該炭素粒子を $300\text{ kg f}/\text{cm}^2$ で加圧したものの体積抵抗が $6.0\times 10^{-3}\sim 1.0\times 10^{11}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ であることを含む。

【0013】また本発明は、炭素粒子の表面を化学蒸着法により処理することを特徴とする、炭素粒子と、前記炭素粒子の表面を被覆して化学蒸着処理により形成された熱分解炭素層とからなるリチウムイオン二次電池用負

極材料であって、前記負極材料の比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下で、且つ平衡吸着水分量が $0.3\text{ wt}\%$ 以下のリチウムイオン二次電池用負極材料の製造方法で、炭素粒子の平均粒径が $0.1\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ であること、熱分解炭素層の厚さが $0.1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ であること、炭素粒子が難黒鉛化性炭素であること、化学蒸着処理を $800\sim 1100^\circ\text{C}$ で行うこと、炭素粒子が芳香族スルホン酸又はその塩のメチレン型結合による縮合物を $400\sim 1100^\circ\text{C}$ で焼成して得られるものであって、その002面格子定数 $C_{0(002)}$ が $0.750\sim 0.820\text{ nm}$ で、該炭素粒子を $300\text{ kg f}/\text{cm}^2$ で加圧したものの体積抵抗が $6.0\times 10^{-3}\sim 1.0\times 10^{11}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ であることを含む。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明のリチウムイオン二次電池用負極材料を製造するのに用いられる原料炭素粒子は、易黒鉛化性炭素粒子又は難黒鉛化性炭素粒子のいずれも使用できる。これらの炭素粒子は、石炭や石油の熱分解によって生成する瀝青物や、各種合成樹脂を炭化することにより、得ることができる。

【0015】前記炭素粒子は、その002面結晶格子定数 $C_{0(002)}$ が $0.750\sim 0.820\text{ nm}$ の難黒鉛化炭素であることが好ましい。特に好ましいものは、芳香族スルホン酸又はその塩のメチレン型結合による縮合物を球形に成型後、 $550\sim 1100^\circ\text{C}$ で焼成して得られる炭素粒子である。

【0016】本発明において用いられる芳香族スルホン酸又はその塩としては、ナフタレンスルホン酸、アントラセンスルホン酸、フェナントレンスルホン酸、メチルナフタレンスルホン酸、ジメチルナフタレンスルホン酸、クレオソート油、アントラセン油、タール、及びピッチ等の多環芳香族化合物の混合物をスルホン化したものの、トルエンスルホン酸、フェノールスルホン酸及びこれらの混合物、若しくはこれらの塩が例示できる。これらのスルホン酸類はそれぞれ相当する芳香族化合物をそれ自体公知の方法でスルホン化することによって製造することができる。芳香族スルホン酸塩を形成する陽イオンとしては、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 等が例示できる。取扱の容易さの点では、アンモニウム塩が好ましい。リチウム塩等のアルカリ金属塩は、炭化後大気に触れると発火することがあるので取扱に注意を要するが、結晶性の低い、即ち結晶格子定数の大きな炭素粒子を製造するのに適しており、このものを用いて製造した負極材料をリチウムイオン二次電池に用いた場合、不可逆成分の生成の抑制に有効である。この目的のためには、特にカリウム塩が好ましい。

【0017】芳香族スルホン酸類、又はそれらの塩の縮合物はそれ自体公知の方法によって製造することができる。即ち、一般的には、芳香族スルホン酸類又はそれらの塩をホルマリン、パラホルムアルデヒド、ヘキサメチ

5

レントラミン、あるいはその他のアルデヒド類を用いて縮合させる。また、ポリスチレンスルホン酸の様にビニル基を有する芳香族スルホン酸を重合させることにより得られる、メチレン型結合を有する芳香族スルホン酸類の重合体を使用してもよい。芳香族スルホン酸類を結合させる連結基としては、その製造の簡単さ、入手の容易さからして、 $-\text{CH}_2-$ 基が特に好ましい。しかし、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{T}_x-(\text{CHR})_m-$ （但、Tはベンゼン環またはナフタレン環、Rは水素、低級アルキル基またはベンゼン環、n、m、xはそれぞれ0または1の整数を示す。）で示される連結基を有する化合物も使用できる。またこれらの縮合物は、2種以上の縮合物の混合物、或は共重合体であっても良い。

【0018】本発明において用いる芳香族スルホン酸類、又はそれらの塩の縮合物の一例として、 β -ナフタレンスルホン酸アンモニウムのホルムアルデヒド縮合物がある。

【0019】同縮合物は単量体から200量体程度までの縮合体から成る混合物で、その平均分子量は2000~50000程度である。このものは常温で個体で、ベンゼン等の非極性溶剤にほとんど溶解しないが、アセトンやアセトニトリル等の極性有機溶剤には低濃度で溶解し、水系溶剤には易溶である。また、この60重量%の水溶液の60℃における粘度は10~2000 poise程度であるが、同縮合物の縮合度や溶液の濃度等を変化させて適当な粘度に調整することにより、柱状、球状、板状、薄片状、フィルム状、繊維状、ハニカム状等自由な形状に成型することができる。また、成型助剤とし、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリアクリル酸等の水溶性高分子化合物を使用することが出来る。更に、 β -ナフタレンスルホン酸アンモニウムのホルムアルデヒド縮合物を乾燥後、破碎して適当な粘度に調整しても良い。なお、本発明で使用する芳香族スルホン酸類、又はそれらの塩の縮合物の一種であるポリスチレンスルホン酸類等はここでいう水溶性高分子としても使用できる。炭素粒子の形状は特定されるものではなく、球状、薄片状、繊維状等の各種の形状が採用できるが、特に微小粒径の球状のものが好ましい。炭素粒子の形状を特定する必要がある場合は、以下に述べるようにスルホン酸類、又はそれらの塩の縮合物を破碎することにより炭素粒子を得ることもできる。即ち、炭素粒子の原料である芳香族スルホン酸類又はそれらの塩の縮合物を破碎して炭化する方法、芳香族スルホン酸類、又はそれらの塩の縮合物を400~500℃で熱処理後破碎し、更に炭化する方法、芳香族スルホン酸類、又はそれらの塩の縮合物を700~1100℃で炭化後破碎する方法等が好ましい。

【0020】芳香族スルホン酸類、又はそれらの塩の縮合物を微小球体にする方法としては特に限定されないが、例えば芳香族スルホン酸類又はそれらの塩の縮合物

6

を溶剤、特に水が好適であるが、に溶解した後、スプレードライ法、アンチソルベントを添加する沈澱法等の公知の方法で微小球体に成型することが出来る。中でもスプレードライ法は粒子径を小さくすることができ、得られる球体が真球であり、更に製造装置が簡単である等の利点を有するので、本発明の芳香族スルホン酸類、又はそれらの塩の縮合物を微小球体に成型する方法として好適である。

【0021】芳香族スルホン酸類、又はそれらの塩の縮合物を炭化した後、これを粉碎し微小炭素粒子とする方法があるが、芳香族スルホン酸類、又はそれらの塩の縮合物の炭化物は低温炭化物とはいえ、非晶質炭素特有の硬質炭素である。従って、これをミクロンサイズにまで粉碎することは極めて困難であり、かつ真球状の炭素粒子を得ることは出来ない。

【0022】本発明において炭素粒子を真球状にする場合、その目的はその後製造する負極材料をバインダーを用いて加圧成型して負極とする際、負極材料が最密充填され、負極の体積当たりの炭素充填量を大きくすることができ、その結果電池の充放電容量を増大させることに役立つ上、更に電解溶媒の浸透経路を確保することも出来、急速充放電を行える等の効果を期待することにある。

【0023】微小球体に成型した芳香族スルホン酸類、又はそれらの塩の縮合物は、次いで炭化して炭素粒子とする。あるいは芳香族スルホン酸類、又はそれらの塩の縮合物を炭化後破碎し、炭素粒子とする。炭化雰囲気は非酸化雰囲気であれば特に限定されないが、通常窒素雰囲気が好ましい。芳香族スルホン酸類、又はそれらの塩の縮合物を炭化する際に、熱分解に伴い発生するアンモニア、亜硫酸ガス、水蒸気、更に炭化に伴い発生する低級炭化水素、硫化水素、水素等のガスは、不活性ガスを通してパージする。

【0024】芳香族スルホン酸類、又はそれらの塩の縮合物は2800℃で黒鉛化してもその黒鉛化物の002面の結晶格子定数 $C_{0(002)}$ は0.680nm乃至0.700nm程度であり、芳香族スルホン酸類、又はそれらの塩はいわゆる難黒鉛化性炭素といえる。また、芳香族スルホン酸類、又はそれらの塩の縮合物の一種である β -ナフタレンスルホン酸のメチレン結合型縮合物の700℃処理物の002面の結晶格子定数 $C_{0(002)}$ は0.786nmであり、1000℃処理物の002面の結晶格子定数 $C_{0(002)}$ も同様に0.786nmと等しく、従って700~1000℃の熱処理によっても結晶化はほとんど進行しないことから、芳香族スルホン酸類、又はそれらの塩の縮合物が難黒鉛化性であることが理解される。

【0025】本発明のリチウムイオン二次電池用負極材料に用いられる芳香族スルホン酸類、又はそれらの塩の縮合物の炭化物である炭素粒子は低温炭化物であること

が望ましい。その熱処理温度は550～1100℃であることが好ましく、特に600～800℃未満が好ましい。この温度で処理する処理時間は1～120分間が好ましい。しかし、前記炭素粒子はその後に続く化学蒸着処理で必然的に熱処理を受けることになるので、炭素粒子の熱処理温度は化学蒸着処理温度よりも低くしても実際上問題がない。このため、炭化に必要な実際の熱処理温度は芳香族スルホン酸類、又はそれらの塩の縮合物を熱分解する際に、アンモニア、亜硫酸ガス、水蒸気が発生し、その後炭素粒子の形状が変らなくなる400～550℃で実際的には充分である。以上をまとめると、全体として400～1100℃の熱処理温度が好ましいものである。

【0026】上記方法等で得られる炭素粒子は低結晶性のものであり、その002面の結晶格子定数 $C_{0(002)}$ は0.750～0.820nmであることが好ましい。結晶格子定数 $C_{0(002)}$ が0.750nm未満の場合、リチウムイオンのドーピング量が不足し、十分な充電容量が得られない。

【0027】結晶格子定数 $C_{0(002)}$ が0.820nmを超える場合、リチウムイオンのドーピング量が不足し、十分な充電量が得られないばかりか、充電容量に対する放電容量の割合（効率）が低くなり、いわゆる不可逆成分が増大するため、リチウムイオン二次電池の電気容量が低下する。更に、体積抵抗が大きくなり、これに伴って負極の内部抵抗が大きくなるが、これは電極材料として不適当なものである。

【0028】前記炭素粒子の体積抵抗は炭素粒子を300kgf/cm²で加圧したときの体積抵抗が $6.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であることが好ましい。体積抵抗が $6.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満の場合、リチウムイオンのドーピング量が不足し、十分な充電容量が得られない。体積抵抗が $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ を超える場合、リチウムイオンのドーピング量が不足し、十分な充電量が得られないのみならず、充電容量に対する放電容量の割合（効率）が低くなり、いわゆる不可逆成分が増大し、リチウムイオン二次電池の電気容量が低下する。更に、体積抵抗が大きくなると、負極の内部抵抗が大きくなり、これは電極材料として不適当なものである。

【0029】特開平6-132031には、芳香族スルホン酸のメチレン結合型の縮合物を炭化して得られる炭素材が、リチウムイオン二次電池の負極材料に好適であることが記載されている。しかし、特開平6-132031に記載された芳香族スルホン酸縮合物の塩の炭化温度は800～1800℃であり、本発明において採用されている熱処理温度（炭化温度）550～1100℃と比較して、より高い温度で炭化が行われている点で相違する。更に、炭化後粉碎を行うことで、特開平6-132031で用いられている炭素材の002面の結晶格子

定数 $C_{0(002)}$ は0.68～0.72nmのものになる。このものは、本発明において採用されている炭素粒子の002面の結晶格子定数 $C_{0(002)}$ の0.750～0.820nmと比較して小さい。即ち、特開平6-132031で用いられている炭素材は結晶性の高い炭素材であり、本発明に用いられる炭素粒子、特に芳香族スルホン酸縮合物を出発物質とする炭素粒子とは明らかに異なるものである。

【0030】上記炭素粒子は、次いでその表面に化学蒸着処理がなされる。

【0031】化学蒸着処理に供される炭素粒子の平均粒径は0.1～100μmであることが好ましい。平均粒径が0.1μm未満の粒子が多くなると、炭素粒子の嵩密度が低下し、この場合は製造する負極の体積当たりの炭素材の充填量を大きくすることができない。また、平均粒径が100μmを超える粒子が多くなると、前記と同様に負極の体積当たりの炭素材の充填量を大きくすることができず、更に充電速度が低下する。最も好ましいものは、平均粒径が5～20μmで、しかも0.1～100μmの粒度範囲でほぼ正規分布した粒度分布を有する炭素粒子である。

【0032】本発明においては、上記炭素粒子を化学蒸着処理することにより、炭素粒子の表面に熱分解炭素層を形成し、これにより炭素粒子表面を被覆するものである。この操作により、炭素粒子は比表面積の小さな炭素材に改質され、本発明の負極材料になるものである。

【0033】特開平7-230803には、難黒鉛化炭素を化学蒸着処理し、リチウムイオン二次電池用負極材料に適した炭素材料に改質する方法が開示されている。これによると、化学蒸着処理された炭素材料は比表面積が大きな多孔質特性を保ちながら有機溶媒の吸着量を極力低減させたものである。従って、該発明の化学蒸着処理方法は分子篩炭素の製造方法そのものであり、従って化学蒸着温度は700℃以下である。その結果、得られる炭素材料の細孔入口部分には熱分解で生じた炭素が沈着し、これにより細孔の入口部分は溶剤が侵入できない程度に狭く絞られたものになっている。

【0034】本発明者らの研究によれば、炭素材をリチウムイオン二次電池用負極材料に適した炭素材料に改質するためには、炭素材料の細孔入口部分に析出させる熱分解炭素の量は、細孔内に溶剤が侵入できない程度に細孔入口が絞られている程度では不十分であり、炭素粒子表面を完全に熱分解炭素層で被覆し、ガス吸着法で測定できない程度に比表面積が小さな炭素材であることが必要で、且つ水の吸着量も極めて小さなものでなければならないことがわかった。その様な炭素材を製造するためには、化学蒸着処理温度は、分子篩炭素の製造方法としては適さないとされている高温であることが必要である。即ち、細孔入口を絞る程度に必要とされる温度ではなく、炭素粒子表面全面に分布する細孔入口を完全に熱

分解炭素層で被覆することのできる高温度で化学蒸着処理をすることが必要である。

【0035】更に、炭素粒子表面全面を熱分解炭素層で完全に被覆するためには、炭素粒子表面に熱分解性炭化水素化合物を予め塗布し、これを熱分解して炭素を析出させる方法では不十分である。即ち、ガス状態で有機物を化学蒸着処理系に導入して均一な化学蒸着処理を行う必要があることもわかった。

【0036】表面が完全に熱分解炭素層で被覆された炭素材料の表面積は実質的に幾何学的に算出される外表面積と同一であり、水分吸着量も少ないものである。

【0037】化学蒸着処理をした炭素粒子、即ち本発明の負極材料の比表面積は $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ を超える場合は、化学蒸着がなされていても初期放電効率が低いものになる。

【0038】熱分解炭素層の厚さは $0.1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ とすることが好ましく、特に $0.5\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ が好ましい。

【0039】化学蒸着処理温度は $800\sim 1100^\circ\text{C}$ が好ましい。処理温度が 800°C 未満の場合は、化学蒸着処理時の熱分解炭素層の析出速度が小さく、化学蒸着処理時間が過度に長くなる。例えば、ベンゼンを熱分解炭素源としたとき、化学蒸着が開始される温度は 774°C である。一方、化学蒸着処理温度が 1100°C を超える場合、充放電容量が低下して高容量のリチウムイオン二次電池用負極材料を得ることができない。

【0040】化学蒸着処理用熱分解炭素源として用いられる有機物としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン、エチルベンゼン、ジフェニルメタン、ジフェニル、ナフタレン、フェノール、クレゾール、ニトロベンゼン、クロロベンゼン、インデン、クマロン、ピリジン、アントラセン、フェナントレン等、またはこれらの混合物、タール蒸留工程で得られるガス軽油、クレオソート油、アントラセン油、ナフサ分解タール油等が好ましい。また、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、ブタジエン等も化学蒸着処理用炭素源として用いられる。

【0041】上記化学蒸着処理により製造された負極材料は、比表面積が小さいため平衡吸着水分量が小さく、その値は $0.3\text{ wt}\%$ 以下である。平衡吸着水分量が $0.3\text{ wt}\%$ を超える場合、初期放電効率は小さくなる。平衡吸着水分量が $0.3\text{ wt}\%$ 以下の場合、初期放電効率は急激に増加し、特に平衡吸着水分量が $0.2\text{ wt}\%$ 以下の場合、初期放電効率は 90% 以上になる。

【0042】本発明においては、上記のようにして製造した、化学蒸着処理によりその表面に熱分解炭素層を形成してなる炭素粒子をリチウムイオン二次電池用負極材料として用いるものである。

【0043】上記負極材料を用いてリチウムイオン二次電池の負極を調製する方法は特に限定されないが、例え

ば負極材料にバインダーと溶剤とを加えて十分に混練後、金属メッシュ等の集電体に圧着して負極とすることができる。バインダーとしては、例えば各種のピッチ、ポリテトラフルオロエチレン等の公知の材料を用いることができる。なかでも、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)、エチレンプロピレンジエンポリマー(EPDP)が好ましい。

【0044】正極材料は特に限定されないが、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等のリチウム含有酸化物等が好ましい。粉末状の正極材料は、バインダー以外に、必要に応じて導電材、溶剤等を加えて十分に混練後、集電材と成型して製造できる。

【0045】セパレーターについても特に制限はなく、公知の材料を適宜利用できる。

【0046】電解溶媒として用いる非水溶媒としては、リチウム塩を溶解する公知の非プロトン性低誘電率の溶媒が好ましい。例えば、エチレンカーボネイト、プロピレンカーボネイト、ジエチレンカーボネイト、アセトニトリル、プロピオニトリル、テトラヒドロフラン、 γ -ブチロラクトン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、ニトロメタン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の溶媒を単独で、又は2種以上の溶媒を混合して用いることができる。

【0047】電解質として用いられるリチウム塩は、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等が好ましく、これらの塩を単独、又は混合して使用してもよい。

【0048】各物性値は以下の方法によって測定した。

【0049】結晶格子定数 $C(002)$ ：理学電機(株)製X線回折装置RINT1400を用い、 $\text{Cu-K}\alpha$ 線をモノクロメータで単色化し、管電圧 40 kV 、管電流 200 mA 、走査速度 1.0° 発散スリット $1/2^\circ$ 、散乱スリット $1/2^\circ$ 、受光スリット 0.15 mm の条件で測定した。

【0050】平均粒子径、及び粒度分布：島津製作所(株)製SALD 1100を用い、水を分散媒として測定した。

【0051】体積抵抗：内面を塩化ビニルでライニングした内径 1 cm の鋼管に試料を充填し、鋼製ピストンで試料を $300\text{ kgf}/\text{cm}^2$ で加圧し、加圧方向の抵抗値 r と試料厚み d とを測定し、体積抵抗 $R=r\times(0.5)^2\times 3.14/d$ の式から算出した。

【0052】比表面積：島津製作所(株)製ガス吸着試験装置ソーフトグラフADS-1Bを用い、アセトンドライアイス温度での炭酸ガスの吸着量からBET法によって求めた。

【0053】平衡吸着水分量：タバイエスベック（株）製小型環境試験機を用い、温度20℃、湿度95%の条件下、試料が水分を吸着し、その重量が平衡に達した時の値より求めた。

【0054】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

【0055】（実施例1）純度95重量%のナフタレン1280gに濃度98重量%の硫酸を1050g加え、160℃で2時間スルホン化した後、未反応のナフタレンと反応生成水を減圧下で系外に留去した。次いで、濃度35重量%のホルマリン857gを加え105℃で5時間反応させ、β-ナフタレンスルホン酸のメチレン結合型の縮合物を得た。さらに、同縮合物をアンモニア水で中和後、東洋濾紙製No. 5濾紙で濾過し、濾液を得た。得られたβ-ナフタレンスルホン酸のメチレン結合型の縮合物の数平均分子量は4300であった。この濾液に水を加え、β-ナフタレンスルホン酸アンモニウム塩のメチレン結合型の縮合物の濃度が13.3重量%の水溶液を調製した。

【0056】この水溶液を用いてスプレイドライヤーで造粒すると共に乾燥を行った。このようにして得られたβ-ナフタレンスルホン酸のメチレン結合型の縮合物の球形粒子を窒素気流中で昇温速度20℃/分で昇温し、550℃で1時間保持して炭化した。得られた炭素粒子の結晶格子定数 $C_{0(002)}$ は0.810nm、最小粒子径は0.2μm、最大粒子径は44μm、平均粒子径（50%体積平均径）は8.45μm、体積抵抗は $1.05 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0057】この炭素粒子を沸騰床反応器を用い、25℃でベンゼンを飽和させた窒素ガスを1000℃に加熱した炭素粒子に送り、その温度で60分間化学蒸着処理を行った。この処理により得られた本発明の負極材料の平均粒径（50%体積平均径）は9.34μm、比表面積は1.2m²/g、平均水分吸着量は0.15重量%であった。

【0058】このようにして調製したリチウムイオン二次電池用負極材料の性能を検討するため、本負極材料を正極、金属リチウムを負極とする非水溶媒電池を作成して充放電試験を行い、本負極材料からなる正極へのリチウムイオンのドーピング（インタカレーション）と、脱ドーピング（ディスインターカレーション）容量を測定した。

【0059】以下、その詳細を述べる。

【0060】本負極材料で構成した正極は以下の方法で調製した。即ち、本負極材料40重量部にバインダーとしてエチレンプロピレンジモノマー1重量部と少量のジメチルホルムアミドを加えてよく混合してペースト状にし、円形のステンレスメッシュ（2.5cm²）に2ton/cm²で加圧成型した。次いで200℃で2時間

真空乾燥して電極を調製し、これを正極とした。この正極と、金属リチウムを負極として電池を構成し、これを用いて本負極材料の評価試験を行った。電解溶媒はプロピレンカーボネイトとジメチルカーボネイトとの混合溶媒（体積比1：2）で、電解質にはLiPF₆を用い、濃度は1.0mol/lに調製した。

【0061】セパレーターに多孔質ポリプロピレン不織布を用い、グラスファイバー濾紙に電解液を含浸させ、アルゴン雰囲気下でコイン型セルを作成した。充電、放電時の電流密度を1.0mA/cm²とし、充放電試験を行った。

【0062】初期充電容量は622mA・h/gであった。放電は1.5Vでカットしてサイクル試験をおこなった。1サイクル目の放電容量は574mA・h/gであり、初期放電効率（放電容量/充電容量×100%）は92.3%であった。500サイクル目の放電容量は554mA・h/gであり、放電容量の低下はほとんど認められなかった。

【0063】（実施例2）三井鉱山（株）製タールを蒸留し、沸点360℃以上の蒸留残分を平均粒径20μm以下に粉碎した。該粉碎品を沸騰床式反応器に入れ、340℃の空気流の中で30分間熱処理をし、粉碎品の不融化を行なった後、雰囲気ガスを窒素ガスに変え、20℃/分の昇温速度で1,000℃まで昇温して炭素粒子化した。その後、同反応器中で前記炭素粒子を1000℃に保った状態で、先の蒸留で得た120～180℃の軽油留分を窒素雰囲気中の反応器中に導入し、化学蒸着処理を行った。

【0064】化学蒸着処理前の炭素粒子の平均粒径は5.6μm、比表面積は8.7m²/g、平衡吸着水分量は4.3重量%であった。

【0065】上記炭素粒子を化学蒸着処理して得た炭素粒子、即ち本発明に係る負極材料の平均粒径は6.17μm、比表面積は2.8m²/g、平衡吸着水分量は0.11重量%であった。

【0066】上記化学蒸着処理をした炭素粒子（負極材料）のリチウムイオン二次電池用負極材料としての性能を検討するために、本負極材料を正極、金属リチウムを負極とする非水溶媒電池を作成して充放電試験を行い、本負極材料からなる正極へのリチウムイオンのドーピング（インタカレーション）と、脱ドーピング（ディスインターカレーション）容量を測定した。

【0067】初期充電容量は552mA・h/gであった。放電は1.5Vでカットしてサイクル試験をおこなったが、1サイクル目の放電容量は550mA・h/gであり、初期放電効率（放電容量/充電容量×100%）は91.0%であった。500サイクル目の放電容量は502mA・h/gであり、放電容量の低下はほとんど認められなかった。

【0068】（検討例1～7）吸収油1420gに98

重量%硫酸を1050g加え、145℃で2時間加熱して吸収油をスルホン化した後、未反応油分と反応生成水を減圧下に系外に留去した。続いて、35重量%のホルマリン857gを加え、105℃で4時間反応させ、メチルナフタレン主体のβ-スルホン酸のメチレン結合型の縮合物を得た。

【0069】更に、得られた縮合物の90重量%をアンモニア水で、10重量%を水酸化カリウムで中和した後、東洋濾紙(株)製濾紙No. 5で濾過し、濾液を得た。得られたメチルナフタレン主体のβ-スルホン酸のメチレン結合型の縮合物の数平均分子量は5700であった。

【0070】この濾液に水を加え、メチルナフタレン主体のβ-スルホン酸アンモニウム塩とカリウム塩のメチレン結合型の縮合物の濃度が12.5重量%の水溶液を調製した。

【0071】この水溶液を用いてスプレッドライヤーで造粒すると共に乾燥を行った。このようにして得られた*

表1

検 時 例	負極材料				充放電試験結果		
	化学蒸着処 理時間 min	収率 wt %	表面積 m ² /g	平均吸着 水分量 wt %	1回目充 電量 mAh/g	1回目放 電量 mAh/g	初期放 電効率 %
1	0*	100.0	128.6	13.6	687	488	71.0
2	30	102.2	62.2	5.8	677	494	73.0
3	60	105.1	6.2	2.3	667	500	75.0
4	90	107.7	4.7	0.48	644	532	82.6
5	120	110.0	2.2	0.27	623	542	87.0
6	150	128.5	0.2	0.16	604	544	90.0
7	180	126.2	0.1	0.08	601	545	90.7

* 化学蒸着処理を行っていない炭素粒子

(比較例1) 実施例1で得られたβ-ナフタレンスルホン酸アンモニウム塩のメチレン結合型の縮合物の球形粒子を横型石英反応管に入れ、窒素ガスの雰囲気中で950℃で60分間保って熱処理を行った。この熱処理により得られた炭素粒子の平均粒径(50%体積平均径)は31.2μm、比表面積は12.7m²/g、平衡吸着水分量は12.9重量%であった。

【0075】上記熱処理により得られた(化学蒸着処理をしていない)炭素粒子のリチウムイオン二次電池用負極材料としての性能を検討するために、実施例1と同様の方法で、上記熱処理により得られた炭素粒子を正極、金属リチウムを負極とする非水溶媒電池を作成して充放電試験を行い、炭素粒子からなる正極へのリチウムイオンのドーピング(インタカレーション)と、脱ドーピング(ディスインターカレーション)容量を測定した。

【0076】初期充電容量は687mA・h/gであった。放電は1.5Vでカットしてサイクル試験をおこなったが、1サイクル目の放電容量は460mA・h/gであり、初期放電効率(放電容量/充電容量×100%)は67.0%であった。500サイクル目の放電容量は421mA・h/gであり、放電容量の低下がかな

*メチルナフタレン主体のβ-スルホン酸のメチレン結合型の縮合物球形粒子を、窒素気流中で昇温速度2℃/分で昇温し900℃で1時間保持して炭化した。得られた炭素粒子の結晶格子定数C₀(002)は0.805nm、最小粒径は0.1μm、最大粒径は44μm、平均粒径(50%体積平均径)は9.03μm、体積抵抗は5.42×10⁻²Ω・cmであった。

【0072】連続式沸騰床反応器を用い、反応器底部より上記炭素粒子、ガス軽油、窒素ガスを導入した。反応温度1000℃で加熱し、反応時間を種々変化させて化学蒸着処理を行った。この処理により得られた負極材料の物性及び充放電試験を行った結果を表1に示した。

【0073】充放電試験方法は、実施例1に記載したものと同様の方法で行った。即ち、負極材料を正極に、金属リチウムを負極とする非水溶媒電池を作成し、この電池の充放電試験を行った。

【0074】

【表1】

り認められた。

【0077】(比較例2) 実施例2の軽油留分で化学蒸着処理をする前の炭素粒子を用いて、この炭素粒子のリチウムイオン二次電池用負極材料としての性能を検討するために、実施例1と同様の方法で、上記炭素粒子を正極、金属リチウムを負極とする非水溶媒電池を作成して充放電試験を行い、炭素粒子からなる正極へのリチウムイオンのドーピング(インタカレーション)と、脱ドーピング(ディスインターカレーション)容量を測定した。

【0078】初期充電容量は624mA・h/gであった。放電は1.5Vでカットしてサイクル試験をおこなったが、1サイクル目の放電容量は299mA・h/gであり、初期放電効率(放電容量/充電容量×100%)は47.7%であった。500サイクル目の放電容量は257mA・h/gであり、放電容量の低下がかなり認められた。

【0079】

【発明の効果】本発明のリチウムイオン二次電池用負極材料は、上記のように構成したので、これを用いて製造したリチウムイオン二次電池は充電容量が大きく、且つ

15

初期放電効率が従来のものと比較して大きいため、大き

16

な放電容量を持つものである。

フロントページの続き

(72) 発明者 坂田 康二
東京都中央区日本橋室町 2 丁目 1 番 1 号
三井鉱山株式会社内